

B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 구조 및 유전 특성

강원석, 김재식, 고충혁, 이영희
광운대학교

Structural and Dielectric Properties of BST-MgO with B₂O₃-Li₂CO₃ Thick Films

Won-Seok Kang, Jae-Sik Kim, Jung-Hyuk Koh, Young-Hie Lee
Kwangwoon University

Abstract : At first the Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-MgO powder with B₂O₃-Li₂CO₃ were made by the Sol-Gel method. The thick films of BST-MgO with B₂O₃-Li₂CO₃ were fabricated on the Al₂O₃ substrates coated with Pt by the screen printing method. The structural and dielectric properties of the BST-MgO thick film with B₂O₃-Li₂CO₃ addition were investigated. The structure of the BST-MgO with B₂O₃-Li₂CO₃ thick films were dense and homogeneous with no pores. The dielectric constant was increased and dielectric loss was decreased with increasing the sintering temperature.

Key Words : BST; Sol-Gel, Thick film, MgO, B₂O₃-Li₂CO₃

1. 서론

최근에 고주파 유전체 소자에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데, 이런 응용을 위한 유전체 물질로는 SrTiO₃(ST), Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST) 등이 있고, 응용소자로는 varactor, delay line, filter, phase shifter, voltage controlled oscillators(VCO) 등이 있다. 고주파 유전체 물질이 소자에 응용되기 위해 요구되는 특성으로는 높은 유전상수, tunability, 낮은 유전손실 등이 있는데, BaTiO₃와 SrTiO₃는 모두 perovskite(ABO₃) 구조로서 가장 널리 이용되는 유전체 재료들이다. 그 중 SrTiO₃(ST)는 단결정에서는 유전율이 매우 높으나, 다결정이 되면서 유전율이 감소하고, 또한 저온에서는 높은 유전을 및 낮은 유전손실을 보이니, 상온으로 온도가 증가됨에 따라서 유전특성이 나빠지는 문제가 있다.[1] BST는 일반적으로 1350℃ 정도의 소결 온도를 갖는 것으로 알려져 있는데, 이렇게 고온에서 소결할 경우 다층 캐패시터로 이용하기 위한 내부전극을 선택함에 있어서 많은 제약이 따르고 그로 인한 제작비용의 증가를 가져오게 된다. 따라서 BaTiO₃계 세라믹스의 소결 조건을 조절하고 첨가물을 첨가하여 미세구조를 조절함으로써 소결 온도를 낮추고 또한 유전특성의 향상을 이루려는 연구가 많이 이루어져 왔다.[2]

본 연구에서는 시작 물질의 크기를 작게하기 위해 Sol-Gel 법으로 분말을 합성하여 BST-MgO를 제작하였고 B₂O₃-Li₂CO₃를 첨가하여 스크린프린팅법으로 후막을 제작하여 소결 온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 시편의 제조 및 측정

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 Budd[3] 등이 제시한 Sol-Gel법을 참조하여 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 분말을 제조하였다. 출발 물질로 고순도의 Barium acetate ((CH₃CO₂)₂Ba), Strontium acetate ((CH₃CO₂)₂Sr)

시료를 Acetic acid (CH₃COOH)에 용해시킨 후 2-methoxyethanol (CH₃OCH₂CH₂OH)과 혼합한 Ti-isopropoxide (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) 용액을 첨가하고 60℃에서 가수반응을 시켜 겔화시킨 후 100℃ 오븐에서 6일간 충분히 건조시켰다. 건조된 분말에 MgO 분말을 첨가하고 알콜을 분산매로 지르코니아볼을 넣어서 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 120℃ 오븐에서 24시간동안 건조한 후 유발을 이용하여 분쇄하였고, 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 재분쇄하고, B₂O₃-Li₂CO₃ 분말을 첨가하여 알콜을 분산매로 지르코니아볼을 넣어서 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 다시 건조한 후 재분쇄하였고 325 mesh의 체를 이용하여 체가름을 하였다. 그 후 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 혼합하여 페이스트상을 만들어 스크린프린팅법을 이용하여 시편을 제작하였다. 시편에 1.5 ton/cm² 압력을 가해 성형하였고, 성형한 시편을 2시간동안 소결하였다. 하소 및 소결 시 전기로의 온도 상승률은 유기물의 급격한 휘발을 방지하기 위하여 2℃/min.으로 하였다. 기판으로는 고순도 알루미늄 기판을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린프린팅법을 이용하여 하부전극으로 Pt, 상부전극으로는 Ag를 사용하였다.

2.2 측정

Sol-Gel법으로 제작한 분말과 BST 후막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK_{α1}(λ=1.542 Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 전자현미경으로 분석하였다. 전기적 특성의 측정을 위하여 스크린프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 형성시킨 후, Impedence Analyzer(HP4192A)를 사용하여 측정한 값과 후막의 두께 및 상부전극의 면적을 이용하여 유전특성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

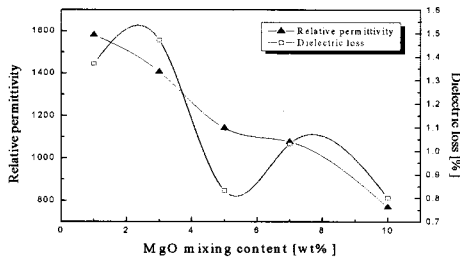


그림 1. MgO의 첨가량에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막의 유전 특성

그림 1은 MgO가 첨가된 BST 후막의 1 MHz에서의 유전율과 유전손실 값을 나타내고 있다. 유전율은 MgO의 첨가량이 1 wt% 일 때 가장 높은 1581을 얻을 수 있었고, MgO의 첨가량이 증가하면서 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 MgO가 치환된 BST와 MgO 간의 혼합 효과로 설명된다.[4] 유전손실은 0.8 % ~ 1.4 %의 비교적 낮은 값을 가졌다.

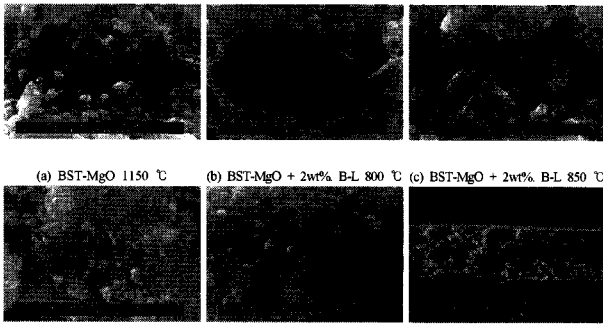


그림 2. B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 소결 온도에 따른 미세구조

그림 2는 BST-MgO 후막과 2wt.% B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 소결 온도에 따른 미세 구조이다. 850°C 이하에서는 결정의 성장이 충분히 일어나지 않았지만, 900°C 이상에서 소결한 B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 결정립의 크기는 1150°C에서 소결한 BST-MgO 후막 (a)와 큰 차이가 없었다. 이것은 B₂O₃-Li₂CO₃가 결정립의 성장을 촉진시켜서 낮은 온도(900°C)에서도 결정립이 충분히 성장했음을 나타낸다. 결정립의 크기는 다소 차이가 있지만 전체적으로 균일하게 분포하고 있고 균열이 없는 비교적 치밀한 구조를 나타내었다. 후막의 평균적인 두께는 약 25μm이었다.

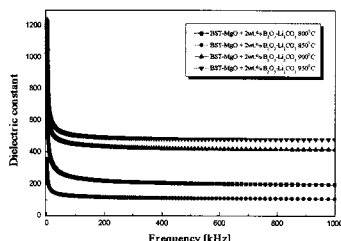


그림 3. B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 주파수 변화에 따른 유전율

그림 3은 B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 주파수 변화에 따른 유전율을 나타내고 있다. 모든 시편에서 주파수가 증가함에 따라서 유전율이 감소함을 알 수 있다. 이는 주파수가 증가할수록 유전율도 감소하는 유전 분산 특성에 의한 것으로 사료된다. 소결 온도가 증가할수록 유전율은 증가하여, 소결 온도가 950°C 일 때 최대 값을 나타내었다. 소결 온도가 850°C 일 때는 결정 성장에 문제가 있기 때문에 유전율이 최소값을 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결론

1. MgO가 첨가된 BST 후막의 1MHz에서의 유전율은 MgO의 첨가량이 증가하면서 점차 감소하고, MgO의 첨가량이 1 wt%일 때 가장 높은 1581의 유전율을 값을 가졌으며, 유전손실은 0.8 % ~ 1.4 % 이었다.
2. 900°C 이상에서 소결한 B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 결정립의 크기는 1150°C에서 소결한 BST-MgO 후막 (a)와 큰 차이가 없었다. 이것은 B₂O₃-Li₂CO₃가 결정립의 성장을 촉진시켜서 낮은 온도(900°C)에서도 결정립이 충분히 성장했음을 나타낸다. 후막의 평균적인 두께는 약 25μm이었다.
3. B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 주파수 변화에 따른 유전율은 소결 온도가 높아질수록 증가하였으며, 소결 온도가 950°C일 때 최대값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 지원에 의해서 이루어졌습니다. (Grant No.10651)

참고 문헌

- [1] Young-Ah Jeon, Eun-suck Choi, tae-suck Seo and Soon-Gil Yoon, "improvement in Tunability of (Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃) thin films by use of metalorganic chemical vapor deposited (Ba,Sr)RuO₃ interfacial layers" Appl. Phys. Lett., 79, pp. 1012-1014, 2001.
- [2] Tao Hu, Tim J. Price, David M. Iddles, Antti Uusimäki and Heli Jantunen, "The effect of Mn on the microstructure and properties of BaSrTiO₃ with B₂O₃-Li₂CO₃", Journal of the European Ceramic Society, Volume 25, Issue 12, 2005, Pages 2531-2535, 2005
- [3] K.D. Budd. S.U. Dye and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PZLT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., Vol. 36, p. 107, 1985.
- [4] Wontae Chang, Louise Sengupta, "MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications", J. Appl. Phys., Vol.92 No.7 pp.3941-3946, 2002.